

THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

Patent number: JP2073840
Publication date: 1990-03-13
Inventor: HASEGAWA MINORU; TERAMOTO TOSHIO; GOJIMA KUNIO; TAKEUCHI MIKIO
Applicant: JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD
Classification:
- international: C08L25/04
- european:
Application number: JP19880225999 19880909
Priority number(s): JP19880225999 19880909

Report a data error here

Abstract of JP2073840

PURPOSE:To obtain a thermoplastic resin composition having excellent impact resistance and weather resistance, improved luster and appearance by blending a specific hydrogenated (random) diene-based (co)polymer with a styrene-based resin in a specific ratio. **CONSTITUTION:**5-60wt.%, preferably 7-40wt.% hydrogenated (random) diene- based (co)polymer having ≥ 70 wt.%, preferably ≥ 90 wt.% hydrogenated olefinic unsaturated bond of the (co)polymer prepared by hydrogenating a conjugated diene-based polymer (e.g. one comprising monomer such as butadiene) or a random copolymer comprising ≥ 50 wt.%, preferably 65-95wt.% conjugated diene monomer and ≤ 50 wt.%, preferably 5-35wt.% vinyl aromatic compound (e.g. styrene) is blended with 40-95wt.%, preferably 60-93wt.% styrene-based resin (preferably polystyrene) in a molten state to give a thermoplastic resin composition.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-73840

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)3月13日

C 08 L 25/04

LDR

7445-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 熱可塑性樹脂組成物

⑯ 特 願 昭63-225999

⑰ 出 願 昭63(1988)9月9日

⑱ 発 明 者 長 谷 川 稔 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内
 ⑱ 発 明 者 寺 本 俊 夫 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内
 ⑱ 発 明 者 伍 島 邦 夫 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内
 ⑱ 発 明 者 竹 内 幹 雄 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内
 ⑲ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号

明 細 書

1. 発 明 の 名 称

熱可塑性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 少なくとも一種の共役ジエン重合体または少なくとも一種の共役ジエン50重量%以上とビニル芳香族化合物50重量%以下とのランダムジエン共重合体で、該(共)重合体のオレフィン性不飽和結合の少なくとも70%が水素添加された水添ジエン系重合体(A)5~60重量%とスチレン系樹脂(B)40~95重量%からなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

a. 産業上の利用分野

本発明は、成形品の光沢、成形品外観、耐衝撃性および耐候性の優れた熱可塑性樹脂組成物に関する。

b. 従来の技術

一般に、スチレン系樹脂などの芳香族ビニル系

樹脂は、加工成形時の流動性、成形品の透明性および光沢が良好であるなど、多くの優れた性質を有しているが、耐衝撃性が劣るという大きな欠点を有している。

かかる欠点を補う方法として、機械的な方法によって樹脂にゴム状重合体を分散せしめる方法がある。

しかしながら、機械的な方法によって樹脂にゴム状重合体を分散せしめる方法においては、ゴム状重合体と樹脂との間に親和性がない場合には、単に脆い混合物が得られるに過ぎない。また、両者の親和性が良好な場合には、耐衝撃性が改善されるものの、かかる樹脂は耐衝撃性以外の機械的特性が十分に改良されず、また成形品の表面光沢も優れず、さらにゴム状重合体の架橋がなされていないため成形品の配向性が大きく、その結果、の結果、成形品の場所による耐衝撃性に大きな差となってあらわれ、また成形品の外観が不良となるという欠点を有する。

このようにゴム状重合体を機械的な方法で分散

させる方法により改質されたポリスチレン樹脂は、耐衝撃性、光沢、耐候性、成形品の表面外観が劣るという欠点を有していた。

c. 発明が解決しようとする問題点

本発明者らは、前記従来の方法の問題点に鑑み耐衝撃性、外観特性および機械的特性の優れたスチレン系樹脂を得ることを目的として鋭意検討した結果、水添ランダムジエン系重合体とポリスチレン樹脂を混合することによって前記技術的課題を解決することを見出し、本発明に到達したものである。

d. 問題点を解決するための手段

すなわち本発明は、少なくとも一種の共役ジエン重合体または少なくとも一種の共役ジエン50重量%以上とビニル芳香族化合物50重量%以下とのランダムジエン共重合体で、該(共)重合体のオレフィン性不飽和結合の少なくとも70%が水素添加された水添ジエン系重合体(A)5~60重量%とスチレン系樹脂(B)40~95重量%からなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物

— 3 —

~5重量%である。50重量%を越えると本発明の水添ジエン系重合体が樹脂的性質を帯び、本発明の目的に添わない。また、ジエン系重合体中のビニル芳香族化合物は、ランダムに結合しているランダム共重合体であり、コルソフ [I.M.Kokthoff, J. polymer Sci., Vol 1 p429 (1946)] の方法によるブロック状のポリビニル芳香族化合物含有量が全結合ビニル芳香族化合物中10重量%以下、好ましくは1重量%以下である。

前記ジエン系重合体は、直鎖状重合体または分岐状重合体のいずれでもよい。

前記ジエン系重合体の分子量は、好ましくは数平均分子量で5,000~1,000,000、さらに好ましくは30,000~300,000である。5,000未満であると本発明の水添ジエン系重合体がゴム状とならず液状となり、1,000,000を越えると加工性が低下する傾向がある。

重合体の分子量分布 M_w/M_n は10以下が好ましい。

を提供するものである。

以下、本発明を詳しく説明する。

本発明の水添ジエン系重合体(A)は、少なくとも一種の共役ジエン重合体または少なくとも一種の共役ジエン50重量%以上とビニル芳香族化合物50重量%以下とのランダムジエン共重合体を水添したものである。

共役ジエンモノマーとしては、例えばブタジエン、イソプレン、ペンタジエン、2,3-ジメチルブタジエンが挙げられる。また、ビニル芳香族化合物としては、例えばスチレン、パラメチルスチレン、 α -メチルスチレンが挙げられる。

上記ジエン系重合体のマイクロ構造は、1,2-, 3,4-などのビニル結合含有量が好ましくは10%以上であり、さらに好ましくは20~80%、特に好ましくは20~50%である。10%未満であると、水添ジエン系重合体が樹脂的性質を帯びる。

前記ジエン系重合体中のビニル芳香族化合物の含有量は50重量%以下であり、好ましくは35

— 4 —

前記ジエン系重合体は、例えば有機リチウム開始剤を用い炭化水素溶媒中でアニオンリビング重合を行なうことにより得られる。また、分岐状重合体は、3官能以上のカップリング剤を前記重合終了時に必要量添加してカップリング反応を行なうことにより得られる。

1,2-, 3,4-結合などのビニル結合量をコントロールするためには、エーテル、3級アミン化合物、ナトリウム、カリウムなどアルカリ金属のアルコキシド、フェノキシド、スルホン酸塩が用いられる。

有機リチウム開始剤としては、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウムなどが用いられる。炭化水素溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、2-メチルブテン-1、2-メチルブテン-2などが用いられる。

重合はバッチ方式でも連続方式でもよく、重合温度は通常0~120℃、好ましくは20~10

— 5 —

— 6 —

0℃の範囲であり、重合時間は10分～3時間の範囲で行なわれる。カップリング剤は3官能以上のカップリング剤であり、その例としてはテトラクロロケイ素、ブチルトリクロロケイ素、テトラクロロスズ、ブチルトリクロロスズ、テトラクロロゲルマニウム、ビス(トリクロロシリル)エタン、ジビニルベンゼン、アジピン酸ジエステル、エポキシ化液状ポリブタジエン、エポキシ化大豆油、エポキシ化亜麻仁油、トリレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、1, 2, 4-ベンゼントリイソシアナートなどが挙げられる。

こうして重合されたジエン系重合体を水素添加することにより、本発明の水添ジエン系重合体が得られる。

本発明の水添ジエン系重合体のオレフィン性不飽和結合の水添率は70%以上であり、好ましくは90%以上である。水添率が70%未満であると重合体の耐候性、成形品の光沢、外観の改良効果が不充分である。

- 7 -

水添ランダム共重合体であり、本発明の目的とする1段と優れた熱可塑性樹脂組成物が得られる。

本発明のスチレン系樹脂(B)は、ビニル芳香族化合物の単独重合体あるいはビニル芳香族化合物および共重合可能な他の単量体との共重合体、あるいはゴム状重合体の存在下にビニル芳香族化合物またはビニル芳香族化合物と共重合可能な単量体とグラフト重合したグラフト共重合体であり、これらは1種または2種以上で使用される。

ビニル芳香族化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルキシレン、クロルスチレン、ブロムスチレンなどが挙げられ、これらは1種または2種以上で使用される。好ましいビニル芳香族化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレンである。

共重合可能な単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル化合物があり、これらは1種または2種以上で使用される。特にアクリロニトリルが好ましい。さら

水素化反応は前記の共役ジエン系重合体を炭化水素溶媒中に溶解し、20～150℃、1kg/cm²～100kg/cm²の加圧水素下で水素化触媒の存在下に行なわれる。

水素化触媒としては、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、白金などの貴金属をシリカ、カーボン、ケイソウ土などに担持した触媒、ロジウム、ルテニウム、白金などの錯体触媒、コバルト、ニッケルなどの有機カルボン酸と有機アルミウムまたは有機リチウムからなる触媒、ジシクロペンタジエニルチタンジクロリド、ジシクロペンタジエニルジフェニルチタン、ジシクロペンタジエニルチタンジトリル、ジシクロペンタジエニルチタンジベンジルなどのチタン化合物とリチウム、アルミニウム、マグネシウムよりなる有機金属化合物からなる水素化触媒が用いられる。

水添前のジエン系重合体としては、水添ジエン重合体、水添ランダムジエン共重合体をそれぞれ単独あるいは併用して使用することができる。

好ましい水添ジエン系重合体(A)としては、

- 8 -

にメチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピレンアクリレート、ブチルアクリレート、アミルアクリレート、ヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ドデシルアクリレート、オクタデシルアクリレート、フェニルアクリレート、ベンジルアクリレートなどのアクリル酸アルキルエステル；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピレンメタクリレート、ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、オクタデシルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレートなどのメタクリル酸アルキルエステル；無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸などの不飽和酸無水物；アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和酸など、また、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-(p-メ

チルフェニル) マレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドなどの α -または β -不飽和ジカルボン酸のイミド化合物などが挙げられ、これらは本発明の目的とするゴム変性熱可塑性樹脂に支障のない範囲で、1種または2種以上で使用される。

ゴム状重合体としては、例えばポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体などのジエン系ゴム、エチレン-プロピレン、エチレン-ブテン、エチレン-プロピレン-非共役ジエンターポリマー、アクリルゴムなどの非ジエン系ゴムが挙げられ、これらは1種または2種以上で使用される。

単量体成分がビニル芳香族化合物と共重合可能な単量体からなる混合物の場合、該混合物中のビニル芳香族化合物の割合は、好ましくは60重量%以上、さらに好ましくは80重量%以上であり、60重量%未満であると耐衝撃性、成形品の表面光沢、成形品の外観がともに優れたものが得られ

ない傾向を示すので好ましくない。

好ましいスチレン系樹脂としては、

- ① ビニル芳香族化合物の単独重合体
- ② ゴム状重合体の存在下にビニル芳香族化合物を重合して得られるゴム強化スチレン系樹脂。
- ③ ビニル芳香族化合物と α -または β -不飽和ジカルボン酸のイミド化合物との共重合体。
- ④ ビニル芳香族化合物と(メタ)アクリル酸アルキルエステルの共重合体である。

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、水添ジエン系重合体(A) 5~60重量%、好ましくは7~40重量%、スチレン系樹脂(B) 40~95重量%、好ましくは60~93重量%であり、水添ジエン系重合体(A)が5重量%未満であると耐衝撃性が劣り、一方60重量%を越えると成形品の光沢、外観が劣る。

本発明の熱可塑性樹脂の製造方法は、例えば水添ジエン系重合体(A)とスチレン系樹脂(B)とを押出機、ニーダーブレンダー、パンバリーミ

— 11 —

キサー、ロールなどを用いて熔融混合することで得られる。

なお、本発明の熱可塑性樹脂組成物にフェノール系、リン系および硫黄系などの酸化防止剤や光安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、着色剤、難燃剤、補強剤など通常用いられる添加剤をその耐衝撃性、光沢を阻害しない範囲で添加することができる。

実施例

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

以下の文中、「部」および「%」は、「重量部」、「重量%」を示す。

耐衝撃性ポリスチレン系樹脂の物性は、次の方法に従って測定した。

アイゾット衝撃強度(1/4インチ、ノッチ付き): 8oz射出成形機を用い、シリンダー温度200℃で得られた樹脂を成形し、その成形品についてASTM D-256に準じて測定した。

引張強度: 8oz射出成形機を用い、シリンダー温度200℃で得られた樹脂を成形し、その成形

— 12 —

品についてASTM D-638に準じて測定した。

光沢: 8oz射出成形機を用い、シリンダー温度200℃で得られた樹脂を成形し、その成形品についてASTM D-523に準じ、45°反射光沢度を測定した。

耐候性: カーボンアークを光源とするサンシャインウェザオメーター(スガ試験機製 WEL-6XS-DC)に1,000時間曝露し、アイゾット衝撃強度を測定。

試験条件

ブラックパネル温度	63±3℃
槽内湿度	60±5%RH
降雨サイクル	2時間毎に18分
カーボン交換サイクル	60Hr
アイゾット衝撃強度	ASTM D-256 (断面1/8×1/2インチ)

水添ジエン系ポリマーの製造方法

(1) 5ℓオートクレーブに脱気脱水したシクロヘキサン2,500g、スチレン150gおよび

1, 3-ブタジエン350gを仕込んだ後、テトラヒドロフラン2.5gおよびn-ブチルリチウム0.34gを加えて、重合温度が30℃から80℃になる昇温重合を行なった。転化率がほぼ100%となった後、 SiCl_4 を0.14g加えた。

その後、2, 6-ジ-tert-ブチルカテコールを加えてスチームストリッピング法により脱溶媒し、120℃熱ロールにて乾燥して重合体を得た。こうして得られたスチレン-ブタジエン共重合体は、ビニル結合量30%、スチレン含有量(Bd-ST)30重量%、3分析以上の分岐重合体56重量%であった。GPC分析による数平均分子量32,000、 M_w/M_n は1.5であった。

(2) (1)で重合した共役ジエン系重合体を3ℓオートクレーブに仕込み、15%シクロヘキサン溶液とした。系内を窒素で置換した後、予め別容器で調製したナフテン酸ニッケル:n-ブチルリチウム:テトラヒドロフラン=1:8:20(モル

比)の触媒液をオレフィン部分2,000モルに対して、ニッケルとして1モルになるように仕込んだ。その後、反応系内に水素を導入し、70℃で水素添加反応を行なった。水素の吸収消費量より水添率をコントロールした後、窒素で系内の水素を置換し、老化防止剤2,6-ジ-tert-ブチルパラクレゾールを1PHR添加した。脱色、凝固をくりかえした後、常法によりロール乾燥を行ない、水添率90%のジエン系共重合体(A-1)を得た。

以下同様にしてA-2~A-15を得た。

なお、A-1~A-8は本発明の範囲内の(A)成分であり、A-9~A-15までは本発明の範囲外のものである。

実施例1~11

表-1に示した配合処方に従って得た混合物を射出成形を用いて評価用の試験片を作成し、その物性を評価した。評価結果を表-1に示す。

実施例1~11は、本発明の目的とする熱可塑性樹脂組成物が得られている。

— 15 —

比較例1~7

表-2の配合処方を用いて実施例1の方法で評価し、評価結果を表-1に示した。各比較例について下記に説明する。

比較例1:本発明の(A)成分が本発明の範囲未満の例であり、耐撃性が劣るので好ましくない。

比較例2:本発明の(A)成分が本発明の範囲を越えている例であり、光沢が劣るので好ましくない。

比較例3、4:本発明の(A)成分の水添率が本発明の範囲未満の例で、光沢、耐候性が劣るので好ましくない。

比較例5:本発明の(A)成分の結合スチレン量が本発明の範囲を越えているものであり、衝撃性が劣るので好ましくない。

以下 余 白

— 16 —

表 - 1

	実 施 例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
水添ジェン系重合体	A-1	A-1	A-1	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6
(1) 結合スチレン (%)	30	30	30	30	30	30	30	30	10
(2) 分子量 ($\times 10^4$)	25	25	25	25	50	10	25	23	25
(3) M_w/M_n	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.4	1.5	1.3
(4) 水添率 (%)	90	90	90	90	90	95	90	98	90
(5) ビニル結合 (%)	30	30	30	30	30	32	15	50	30
(6) 混 合 比									
水添ジェン重合体	10	20	30	40	20	20	20	20	20
ポリスチレン ¹⁾	90	80	70	60	80	80	80		80
ハイインパクトポリスチレン ²⁾									
スチレン-マレイミド共重合体 ³⁾								80	
熱可塑性樹脂の性質									
(1) アイゾット衝撃強度 ($\text{kg} \cdot \text{cm}/\text{cm}$)									
25℃	7.5	10.5	12.3	11.4	10.5	9.0	10.1	7.5	11.6
-25℃	5.1	6.3	7.4	8.4	7.2	6.0	7.0	5.2	8.4
(2) 引 張 り 強 度 ($\text{kg} \cdot \text{cmf}$)	360	320	270	250	320	290	310	280	270
(3) 光 沢	80	78	79	76	71	80	73	72	77
(4) 耐 候 性 (衝撃強度保持率%)	80	81	82	79	75	81	70	75	78

注 1) 三井東圧陶製 トーボレックス525

2) 三井東圧陶製 トーボレックス860

3) スチレン/N-フェニルマレイミド=70/30 (%) の共重合体

表 - 1 (つづき)

	実施例		比較例				
	10	11	1	2	3	4	5
水添ジエン系重合体	A-7	A-8	A-9	A-10	A-13	A-14	A-15
(1) 結合スチレン (%)	45	35	30	30	30	30	60
(2) 分子量 ($\times 10^4$)	25	25	25	23	25	25	24
(3) M_w / M_n	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.3
(4) 水添率 (%)	90	75	90	95	50	0	95
(5) ビニル結合 (%)	28	30	29	30	32	30	31
(6) 混合比							
水添ジエン重合体 (%)	20	20	3	65	20	20	20
ポリスチレン (%)	80	80	97	35	80	80	80
熱可塑性樹脂の性質 (%)							
(1) アイソット衝撃強度 ($\text{kg} \cdot \text{cm} / \text{cm}$)							
25℃	8.3	10.5	2.5	9.5	9.5	7.2	4.3
-25℃	5.1	6.3	1.2	7.8	7.0	4.9	2.1
(2) 引張り強度 ($\text{kg} \cdot \text{cm}^2$)	320	320	320	220	300	280	330
(3) 光沢	80	72	78	45	50	35	80
(4) 耐候性 (衝撃強度保持率%)	80	65	71	75	15	10	82

- 19 -

f. 発明の効果

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、成形品の光沢、成形品外観、耐衝撃性および耐候性に優れており、その工業的意義は極めて大である。

特許出願人 日本合成ゴム株式会社